

ЗНАЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТА И СПОСОБЫ ЕЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ

С.Ю. Елисеев

Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка

Необходимость формирования и развития социально-профессиональной, практико-ориентированной компетентности в условиях сокращения сроков обучения требует объединения всех теоретических курсов и создания единого курса, основанного на современных фундаментальных понятиях квантовой химии, статистической термодинамики и химической кинетики. При таком подходе удастся сохранить единство определений, обозначений, терминологии, избежать повторения одних и тех же тем, на различных этапах обучения, создать представление об общности подходов, взаимосвязи различных разделов химии, о сравнительно небольшом количестве фундаментальных законов, лежащих в их основе.

Но, при таком подходе, описательная иллюстративность в значительной мере вытесняет строгость математических логики. И мы опять возвращаемся к необходимости механического запоминания значительных объемов информации. В настоящее время из общего количества часов (580), отведенных на изучение дисциплины «Общая и неорганическая химия» почти половина (272) отведена на самостоятельную работу студентов. Наша задача помочь им правильно организовать это время. В этом случае особое значение приобретают часы, отведенные для семинарских занятий. И здесь большое значение может иметь более активное использование таких обобщающих понятий, как относительная электроотрицательность, стандартные электродные потенциалы, координационное число и другие. Для объяснения любого из этих понятий необходимо привлечение сведений из различных изучаемых разделов химии. Этот тезис можно проиллюстрировать на примере понятия относительная электроотрицательность (ОЭ).

Впервые понятие электроотрицательности Лайнус Полинг предложил в 1932 году в статье посвященной природе химической связи в рамках развиваемого им метода валентных связей. Он исходил из того, что атомы объединяются в молекулы с помощью химических связей, в образовании которых принимают участие в основном внешние (валентные) электроны. Свойства химической связи выражаются через ее количественные характеристики – длину, энергию, полярность, поляризуемость.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности между атомами, образующими связь. Склонность атомов притягивать к себе электроны связи и характеризуется эмпирическим критерием – электроотрицательностью.

Полинг отметил, что для любой пары атомов АВ энергия простой связи А—В обычно больше, чем среднее из энергий простых связей А—А и В—В. Т. е. по какой-то причине возникает дополнительное взаимодействие, которое Полинг объяснил возникновением ионной составляющей связи. Этот ионный характер связи АВ увеличит ее энергию по сравнению с тем, что ожидалось в случае чисто ковалентной связи. Используя термодинамические данные, а также приняв для водорода величину относительной электроотрицательности $\chi = 2,1$, Полинг определил коэффициенты электроотрицательности для других элементов. Таким образом Полинг составил свою первую таблицу.

С самого начала возникновения понятия электроотрицательности, относительно ее величины и способов вычисления началась длительная полемика. Так как точное измерение электроотрицательности невозможно, в настоящее время существуют несколько шкал электроотрицательностей и несколько методов их вычисления. Однако за исключением относительно небольших различий большинство шкал хорошо согласуются друг с другом и внутренне не противоречивы.

Так Роберт Малликен в 1934 году предложил другую интерпретацию электроотрицательности атома, в которой рассматривается переход электронов между атомами данной пары атомов АВ. И в его интерпретации электроотрицательность атома соответствует изменению энергии $I_A - E_B$, где I – энергия ионизации, а E – сродство к

электрону (выделяющаяся энергия при приобретении электрона атомом) соответствующего атома.

Соотношение между электроотрицательностью по Малликену χ_M вычисленной из энергии ионизации и энергии сродства для основного состояния, и электроотрицательностью по Полингу χ_P хорошо описывает уравнение

$$\chi_P = 0,336 \cdot (\chi_M - 0,615) \quad (1)$$

Хотя этот метод опирается на твердую теоретическую основу, имеется и некоторое неудобство - значения сродства к электрону часто нелегко получить.

Оллред и Рохов (1958) [8] рассматривают электроотрицательность атома как силу действующей на электроны на расстоянии ковалентного радиуса

$$\chi_{O-P} = \frac{e^2 \cdot Z_{эфф}}{r_{ков}^2} \quad (2)$$

Это определение электроотрицательности, конечно, весьма отличается от определения Полинга, однако значения ЭО можно связать со шкалой коэффициентов электроотрицательности Полинга при помощи простого эмпирического выражения

$$\chi_P = 0,359 \cdot \chi_{O-P} + 0,744 \quad (3)$$

Было сделано много попыток получить лучшую количественную оценку атомной электроотрицательности. Горди, например, предлагал определять электроотрицательность как потенциал, обусловленный частично экранированным зарядом ядра, на расстоянии ковалентного радиуса. Размерность электроотрицательности в данном определении — энергия/электрон.

Один из наиболее интересных вкладов в понятие электроотрицательности вносит представление, введенное Сандерсоном, о выравнивании электроотрицательностей при образовании устойчивой связи. Она определяется отношением средней электронной плотности в атоме к гипотетической электронной плотности, которую атом имел бы, если бы был атомом инертного газа. Это представление основывается на вычислении электронной плотности данного атома путем линейной интерполяции между электронными плотностями предшествующего и последующего по порядковому номеру атомов инертных газов.

Можно видеть, что разные авторы подходили к понятию электроотрицательности атома с различных сторон. Тут рассматривались и термодинамические данные, и физические свойства атомов, и все более усложняющиеся представления квантовой химии. Но во всех случаях получались коррелирующие между собой величины, что может служить дополнительным доводом в пользу фундаментальности данного понятия.

Как видим, для оперирования понятием ОЭ необходимо достаточно глубокие знания — электронного строения атома, понятия экранирования валентных электронов от действия атомного ядра внутренними электронами, закономерностей изменения атомных, ковалентных и ионных радиусов (особенно понятия — орбитального радиуса). Проработка этих материалов позволяет надеяться на адекватное понимание характера образующихся химических связей, прочности и строения молекул или структурных единиц. Позволяет прогнозировать протекание разнообразных реакций. Получить более четкое понимание закономерностей строения Периодической системы элементов Д.И. Менделеева